



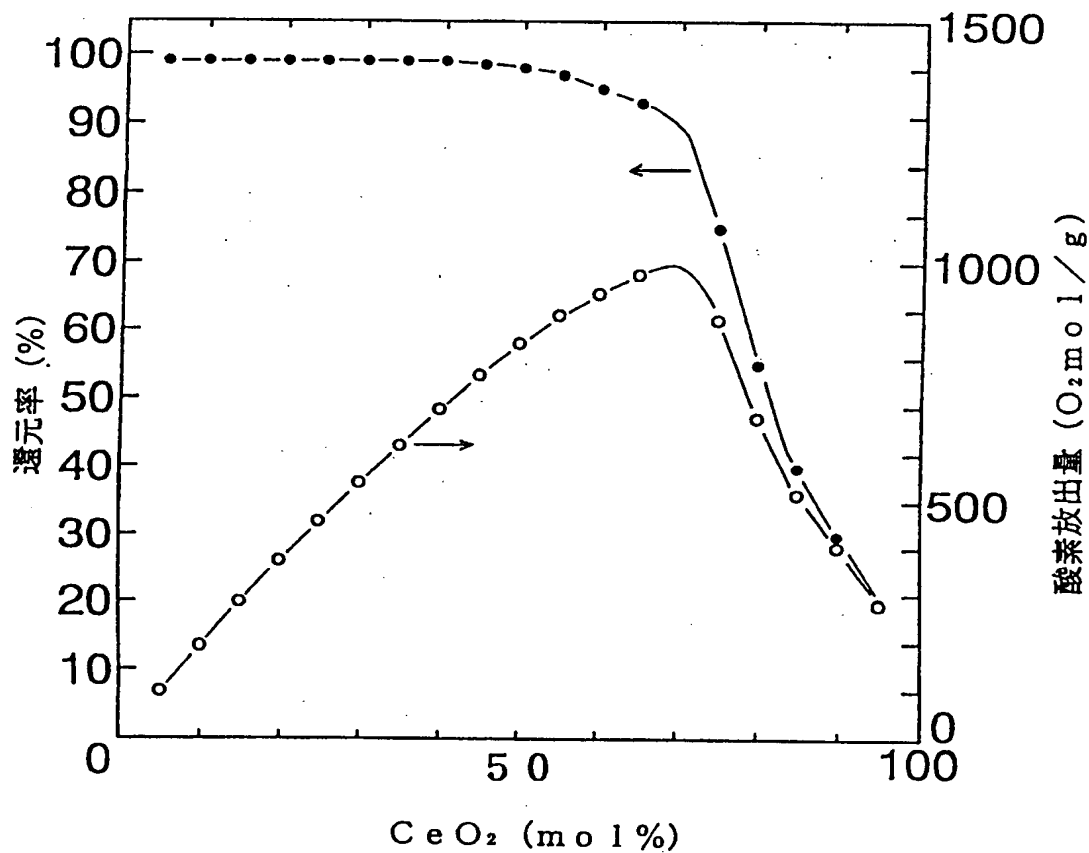
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

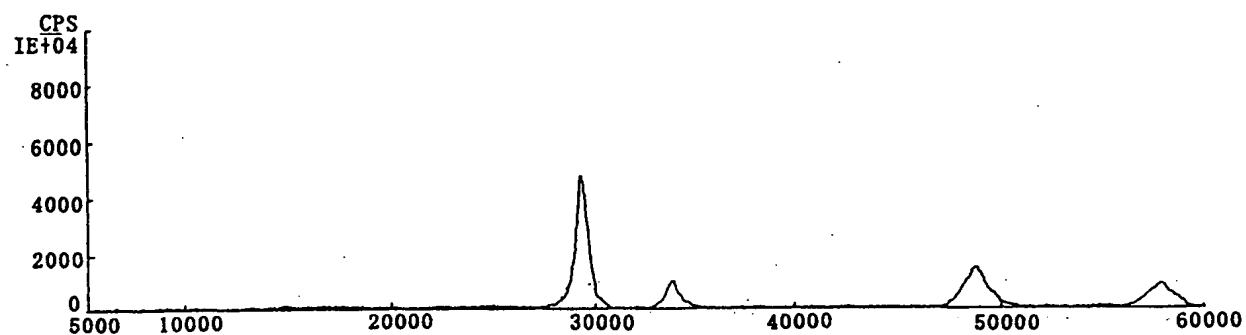
<p>(51) 国際特許分類6 C01G 25/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/37933</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月16日(16.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01173</p> <p>(22) 国際出願日 1997年4月4日(04.04.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/83753 1996年4月5日(05.04.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三徳金属工業株式会社 (SANTOKU METAL INDUSTRY CO., LTD.)[JP/JP] 〒658 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 Hyogo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 横井英雄(YOKOI, Hideo)[JP/JP] 室田忠俊(MUROTA, Tadatoshi)[JP/JP] 藤原一仁(FUJIWARA, Kazuhito)[JP/JP] 竹森博文(TAKEMORI, Hirofumi)[JP/JP] 〒658 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内 Hyogo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 酒井 一(SAKAI, Hajime) 〒102 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町TBRビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COMPOSITE OXIDE HAVING OXYGEN ABSORPTION AND RELEASE CAPABILITIES AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 酸素吸収放出能を有する複合酸化物及びその製造法</p> <p>(57) Abstract A composite oxide having oxygen absorption and release capabilities, comprising cerium, zirconium, and hafnium in a total amount of 90 to 100 wt.% based on the total amount of metals, the contents of cerium, zirconium, and hafnium being respectively 14.0 to 70.5 at %, 29.49 to 72.5 at %, and 0.01 to 13.5 at % based on the total amount of the cerium, zirconium, and hafnium, having a solubility of at least 70 %, and exhibiting, when held in a reducing atmosphere at a temperature of 600 °C, such a reducibility that at least 90 % of the tetravalent cerium contained in the composite oxide is reduced to trivalent cerium; and a process for preparing a composite oxide by preparing a composite salt precipitate from the starting material solution wherein at least 85 % of cerium ions are Ce⁴⁺ by coprecipitation and subjecting the precipitate to particular firing involving reductive firing.</p>		

F i g . 1

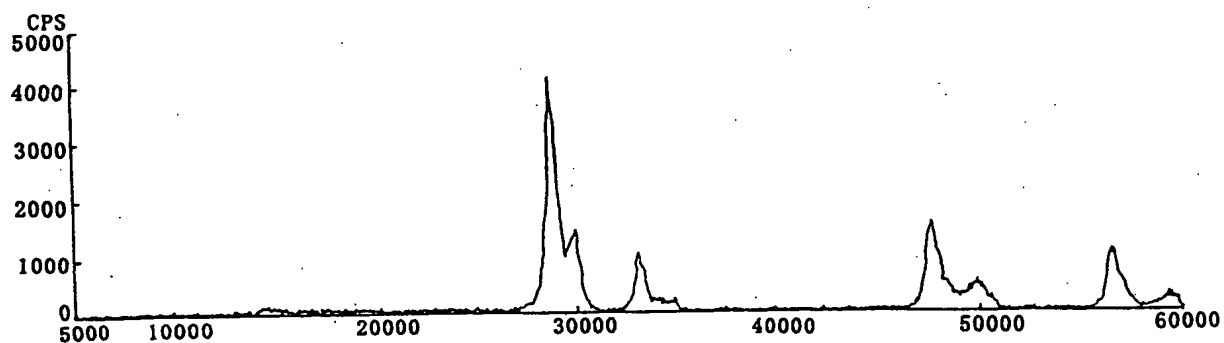
複合酸化物の還元率と酸素放出量



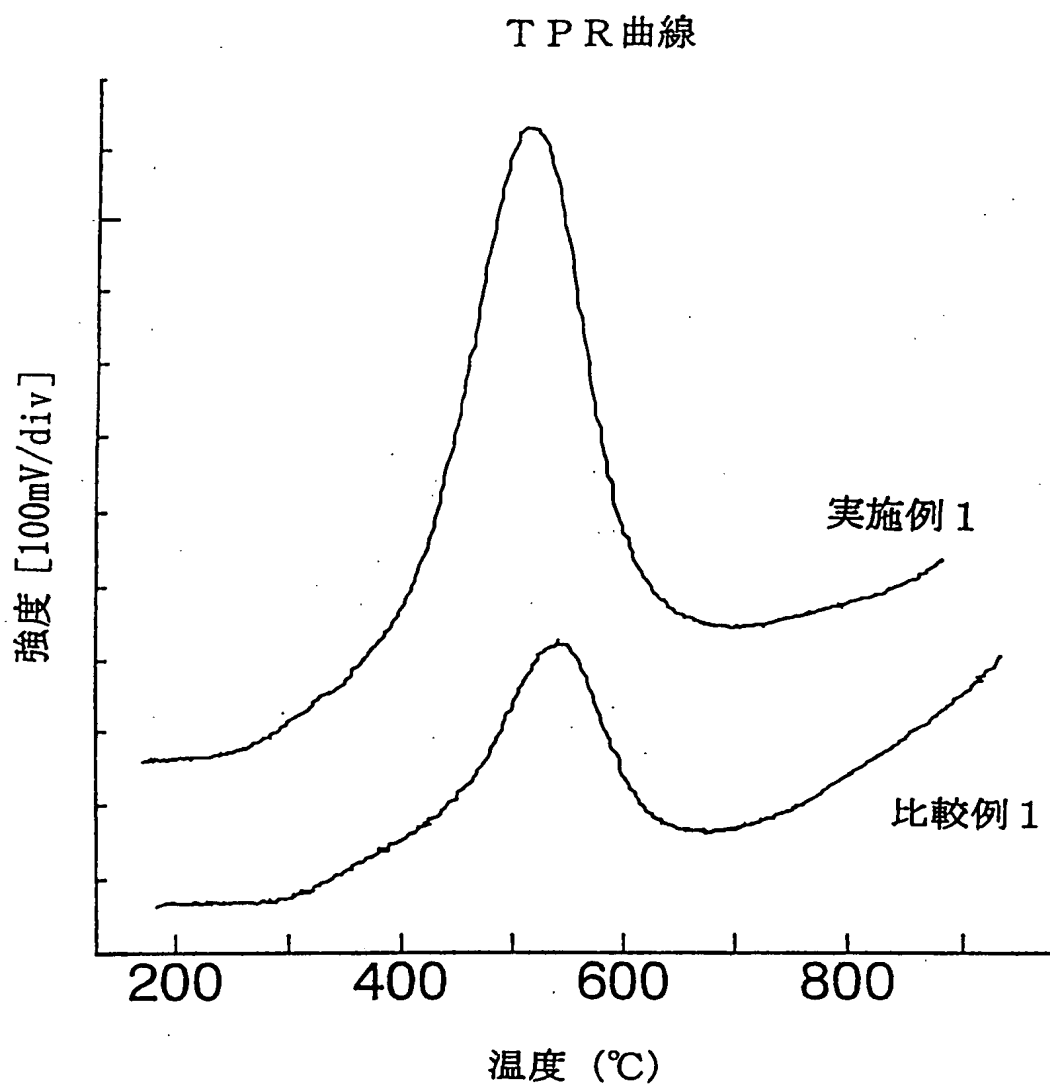
F i g . 2



F i g . 3



F i g . 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C01G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C01G25/00, C04B35/48, B01J20/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 8-103650, A (Santoku Kinzoku Kogyo K.K.), April 23, 1996 (23. 04. 96), Column 5, lines 1 to 27 & US, 5582785, A & EP, 708066, A1	3 - 6
Y	JP, 7-16452, A (Santoku Kinzoku Kogyo K.K.), January 20, 1995 (20. 01. 95), Claims 1, 2 & US, 5478543, A & US, 5580536, A & US, 5582785, A & EP, 629438, A2	1, 2
A	JP, 6-92638, A (Osaka Cement Co., Ltd.), April 5, 1994 (05. 04. 94), Column 2, lines 39 to 48 (Family: none)	1, 2
PY	JP, 8-109020, A (Santoku Kinzoku Kogyo K.K.), April 30, 1996 (30. 04. 96), Column 4, lines 47 to 50 & US, 5571492, A	7 - 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 13, 1997 (13. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

May 27, 1997 (27. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



<p>(51) 国際特許分類6 C01G 25/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/37933</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月16日(16.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01173</p> <p>(22) 国際出願日 1997年4月4日(04.04.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/83753 1996年4月5日(05.04.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三徳金属工業株式会社 (SANTOKU METAL INDUSTRY CO., LTD.)(JP/JP) 〒658 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 Hyogo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 横井英雄(YOKOI, Hideo)(JP/JP) 室田忠俊(MUROYA, Tadatoshi)(JP/JP) 藤原一仁(FUJIWARA, Kazuhito)(JP/JP) 竹森博文(TAKEMORI, Hirofumi)(JP/JP) 〒658 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内 Hyogo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 酒井 一(SAKAI, Hajime) 〒102 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町TBRビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COMPOSITE OXIDE HAVING OXYGEN ABSORPTION AND RELEASE CAPABILITIES AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 酸素吸収放出能を有する複合酸化物及びその製造法</p> <p>(57) Abstract A composite oxide having oxygen absorption and release capabilities, comprising cerium, zirconium, and hafnium in a total amount of 90 to 100 wt.% based on the total amount of metals, the contents of cerium, zirconium, and hafnium being respectively 14.0 to 70.5 at %, 29.49 to 72.5 at %, and 0.01 to 13.5 at % based on the total amount of the cerium, zirconium, and hafnium, having a solubility of at least 70 %, and exhibiting, when held in a reducing atmosphere at a temperature of 600 °C, such a reducibility that at least 90 % of the tetravalent cerium contained in the composite oxide is reduced to trivalent cerium; and a process for preparing a composite oxide by preparing a composite salt precipitate from the starting material solution wherein at least 85 % of cerium ions are Ce⁴⁺ by coprecipitation and subjecting the precipitate to particular firing involving reductive firing.</p>		

(57) 要約

金属全量に対して、セリウム、ジルコニウム及びハフニウムを合計 90～100 重量% 含み、且つセリウム、ジルコニウム及びハフニウムの合計量に対して、セリウム 14.0～70.5 原子%、ジルコニウム 29.49～72.5 原子% 及びハフニウム 0.01～13.5 原子% である複合酸化物であって、固溶度 70% 以上、且つ還元性雰囲気下において 600℃ の温度に前記複合酸化物を保持した際に、前記複合酸化物中に含有されている 4 価のセリウムの 90% 以上が 3 価のセリウムに還元される還元性を示す酸素吸収・放出能を有する複合酸化物、及びセリウムイオンの 85 重量% 以上が Ce^{4+} の原料溶液から共沈澱法により複合塩沈澱物を得、還元焼成を含む特定の焼成工程を含む複合酸化物の製造方法。

参考情報

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア共和国
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明 細 書

酸素吸収放出能を有する複合酸化物及びその製造法

技術分野

本発明は、特に優れた酸素吸収・放出能を有し、排ガス清浄用触媒の助触媒、機能性セラミックス等に利用可能な複合酸化物及びその製造法に関する。

背景技術

従来、酸化セリウムは、排ガス清浄用触媒の助触媒、セラミックス等として大量に使用されている。例えば触媒分野においては、酸化性雰囲気下で酸素吸収し、還元性雰囲気下で酸素放出するという酸化セリウムの特性を利用して、排ガス成分であるHC/CO/NO_x等に対する浄化率の向上等が行なわれている。セラミックス分野においては、前記酸化セリウムの特性を利用して、他の元素との混合物や化合物として、固体電解質等の導電性セラミックス等に利用されている。

しかし、従来の酸化セリウムを主成分とする酸化物は、酸素吸収・放出能を有するものの、600℃程度においては酸素吸収・放出能が充分とはいえない。また700℃を超える高温時においても性能が低下する等の欠点がある。

上記欠点を改善するためにセリウムとジルコニウムとを主成分とした複合酸化物が提案されている。例えば、セリウムとジルコニウムとを含む複合酸化物（特開平4-334548号公報）、酸化セリウムに酸化ジルコニウムを1～20重量%添加して製造した、高比表面積を有するジルコニウム含有酸化第二セリウム（特公平6-74145号公報）、400～700℃における酸素吸収・放出能が100 μmol/g以上を示すセリウム、ジルコニウム複合酸化物（特開平5-2

８６７２号公報）等が知られている。

上記複合酸化物の特性を更に改善するために、セリウム及びジルコニウムに加えて第三成分を添加した複合酸化物も提案されている。例えば、セリウム、ジルコニウム及びランタンからなる複合酸化物（特開平６－１５４６０６号公報）、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、及び酸化ハフニウムを含む複合酸化物（特開平７－１６４５２号公報）等が知られている。

しかし、従来のセリウムを含む複合酸化物は、結晶相における固溶度が低い。また６００℃程度の温度における還元性雰囲気下において、十分に還元されうるものについては知られていない。従って、低温度においても十分な酸素吸収放出能を示すセリウムを含む複合酸化物の開発が望まれている。

従来のセリウムを含む複合酸化物の調製は、例えば、セリウムイオンと、複合させるに必要なジルコニウムイオン、ランタンイオン、ハフニウムイオン等とを含む硝酸塩溶液又は塩化物溶液等を調製し、次いでシュウ酸、重炭酸アンモニウム等のアルカリ化合物を添加して前記各金属を複合塩沈澱物として得、得られた沈澱物を焼成する方法等が一般的に行なわれている。これらの複合酸化物の調製に使用されるセリウムイオンは、価数について言及していない限り、３価のセリウムイオンを使用することが常識である。その理由は、例えば、「新版無機化学（上巻）」（千谷利三著：産業図書（株）出版 p311（1959））に記載されるように、４価のセリウム塩溶液は非常に酸化性が強く、４価のセリウム塩化物の場合、容易に塩素を放出して３価のセリウム塩化物に変化してしまう。このため、セリウム塩溶液が安定であるのはセリウムイオンが３価の場合であって、一般に４価のセリウム塩及

びその溶液は流通していない。

ところで、セリウム精製工程等において、硝酸塩、硫酸塩、硝酸アンモニウム複合塩等として不安定ながら4価のセリウム塩及びその溶液が得られることについては従来から知られている。しかし、4価のセリウム塩及びその溶液を利用することはあまり知られていない。

発明の開示

本発明の目的は、特に低温度においても優れた酸素吸収・放出能を示し、排ガス清浄用触媒の助触媒及び機能性セラミックス等に利用可能な新規な複合酸化物を提供することにある。

本発明の別の目的は、固溶度が70%以上で、且つ低温度においても優れた酸素吸収・放出能を示す複合酸化物を容易に得る製造法を提供することにある。

本発明によれば、金属全量に対して、セリウム、ジルコニウム及びハフニウムを合計90～100重量%含み、且つセリウム、ジルコニウム及びハフニウムの合計量に対して、セリウム14.0～70.5原子%、ジルコニウム29.49～72.5原子%及びハフニウム0.01～13.5原子%である複合酸化物であって、固溶度が70%以上で、且つ還元性雰囲気下において600℃の温度に前記複合酸化物を保持した際に、前記複合酸化物中に含有されている4価のセリウムの90%以上が3価のセリウムに還元される還元性を示す酸素吸収・放出能を有する複合酸化物が提供される。

また本発明によれば、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含み、且つ含有されるセリウムイオンの85～100重量%が4価のセリウムイオンである原料溶液から複合塩沈澱物を得る工程(a)、得られた複合塩沈澱物を酸化性雰囲気下において酸化

焼成する工程(b-1)、及び前記酸化焼成した焼成物を、還元焼成した後、酸化焼成する焼成をこの順で少なくとも1回行う工程(b-2)を含む前記複合酸化物の製造法（以下第1の製造法ということがある）が提供される。

更に本発明によれば、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含み、且つ含有されるセリウムイオンの85～100重量%が4価のセリウムイオンである原料溶液から複合塩沈澱物を得る工程(a)、得られた複合塩沈澱物を還元焼成した後、酸化焼成する焼成をこの順で少なくとも1回行う工程(b)を含む前記複合酸化物の製造法（以下第2の製造法ということがある）が提供される。

図面の簡単な説明

Fig.1は、複合酸化物の還元率と酸素放出量との関係を示すグラフである。

Fig.2は、実施例1で調製した複合酸化物をX線回折測定した、XRDパターンを示すグラフである。

Fig.3は、比較例1で調製した複合酸化物をX線回折測定した、XRDパターンを示すグラフである。

Fig.4は、実施例1及び比較例1で調製した複合酸化物の酸素放出能を測定した結果を示すTPR曲線図である。

発明の好ましい実施態様

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明の複合酸化物は、必須金属として、セリウム、ジルコニウム及びハフニウムを、含有される金属全量に対して、合計で90～100重量%含み、且つこれらの必須金属の合計量に対して、セリウムを14.0～70.5原子%、好ましくは40～60原子%、ジルコニ

ウムを 29.49～72.5 原子%、好ましくは 39.9～59.9 原子%、ハフニウムを 0.01～13.5 原子%、好ましくは 0.1～10 原子%の配合割合で合計 100 原子%となるように含有する。各必須金属の配合割合が前記範囲外の場合には、十分な酸素吸収・放出能を得ることができない。特にジルコニウム及びハフニウムは共に 4 価で一定であり、ハフニウムの含有量を前記範囲とすることによって、ジルコニウムとのイオン半径の相違に起因して得られる複合酸化物の結晶構造を安定化させることができる。

本発明の複合酸化物において、前記必須金属以外に含有させることができる他の金属としては、チタン、タングステン、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、珪素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の金属；セリウム以外の希土類金属、又はこれらの混合物等が挙げられる。他の金属の含有割合は、含有される金属全量に対して 10 重量%未満である。

本発明の複合酸化物は、固溶度、即ち、複合酸化物中の結晶相に存在する固溶体の含有割合が、70%以上、好ましくは 75%以上という完全固溶体に近い特徴的な構造を有する。従って、水素気流中等の還元下で加熱した場合、含有される製造時の 4 価のセリウムが容易に 3 価に還元され、パイロクロア相 ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) もしくは類似の結晶相となり、優れた酸素吸収・放出能を示す。この固溶度は、以下の方法により測定できる。

<複合酸化物の固溶度測定法>

まず複合酸化物の格子定数を X 線回折により求め、該測定した格子定数と、複合酸化物が完全固溶体である場合の理論格子定数との比により求める（例えば「X 線回折分析」 95 (1991)、加藤誠軌著に記載

の測定法)。即ち、結晶構造及び格子定数が前もってわかっている場合には、格子定数と指数との関係式を用いて各格子面の面間隔を計算し、測定値との比を計算することにより測定できる。具体的には、面間隔を複合酸化物の結晶の (h, k, l) 面における面間隔 d_{hkl} として式 (1) により求める。

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad \cdots (1)$$

式中 λ は測定光の波長であり、例えば Cu 管球を測定光とすると $\lambda = 1.54056$ となり、この場合に式 (1) を d_{hkl} について解くと、 $d_{hkl} = 1.54056 / 2 \sin \theta$ (θ = 回折角) となり面間隔が求められる。

一方複合酸化物の結晶が立方晶系の場合、格子定数と面間隔 d_{hkl} との間には式 (2) が成り立つ。

$$1 / d_{hkl}^2 = h^2 + k^2 + l^2 / A^2 \quad (A = \text{格子定数}) \quad \cdots (2)$$

これを格子定数 A について解くと、

$$A = (d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2))^{1/2} \quad \text{となり格子定数が求められる。}$$

仁田勇監修、「X線結晶学 (上)」307 (1959) に基づくと、Vegard の規則によれば、2 種の物質が全ての割合に渡って溶け合って置換型固溶体を作るには、両者が類似の格子型を持たなければならない。固溶体を形成する各物質の原子の大きさの相違も少なくとも 15% 以下であるのが普通である。置換型固溶体を形成する物質の格子定数をそれぞれ A_1 、 A_2 とし、原子濃度をそれぞれ C_1 、 C_2 とすると、固溶体の格子定数 A は式 (3)、

$$A^n = A_1^n C_1^n + A_2^n C_2^n \quad \cdots (3) \quad \text{で表わされ、式中 } n \text{ は } 1 \text{ に}$$

近い。ここで CeO_2 と ZrO_2 及び HfO_2 の固溶体では、 Ce^{4+} のイオン半径は 0.90 \AA 、 Zr^{4+} は 0.79 \AA 、 Hf^{4+} は 0.78 \AA

(安井至；セラミックス、14,927(1979))であり、Ce原子とZr原子の大きさの相違は15%以内であるので、上記のVegardの規則が使える。立方晶における格子定数は、CeO₂は5.41 Å、ZrO₂は5.07 Åであり(日本化学学会編、化学便覧 1017 (1958))、原子濃度C₁、C₂をそれぞれ50mol%とすると、CeO₂とZrO₂の完全固溶体の理論格子定数は上記式(3)より、

$$A = 5.41 \text{ Å} \times 0.5 + 5.07 \text{ Å} \times 0.5 = 5.24 \text{ Å}$$

で求められる。このようにして各成分における理論格子定数を求め、測定値から求めた格子定数との比を%表示として固溶度が求められる。Zr⁴⁺及びHf⁴⁺のイオン半径は非常に近似しており、ZrO₂中にHfO₂は完全固溶していると考えて差し支えないので、この場合、ZrO₂の立方晶における理論格子定数をHfO₂を包含したものとして取り扱って、固溶度を算出した。

本発明の複合酸化物は、水素雰囲気下及び一酸化炭素雰囲気下等の還元性雰囲気下において600℃の温度に保持した際に、複合酸化物中に含有されている4価のセリウムの90%以上、好ましくは93～100%が3価のセリウムに還元されるという低温度において特徴的な優れた還元性を示す。この還元率の測定は、複合酸化物に含有される4価のセリウムが100%還元され、すべて3価のセリウムとなった場合に放出されるであろう理論酸素量と、以下に説明する酸素吸収放出能測定法により測定した600℃までに放出された全酸素量との比を計算することにより求められる。

複合酸化物の酸素吸収・放出能の測定は、T. Murota、T. Hasegawa、S. Aozasa、Journal of Alloys and Compounds, 193 (1993) P298に記載されているFig.1の装置(三徳金属工業(株)製TPR測定装置)

を用いて測定できる。具体的には、1 g のサンプルを環状炉に装着した石英チューブに装填し、アルゴンガスで10%に希釈した0.1気圧の水素ガスを流通させながら200～1000℃に1時間で昇温させる。サンプルから放出される酸素は、水素と反応して H_2O となるので、ガスクロマトグラフの熱伝導度検出部により、水素ガスとの熱伝導度の差を検出してその量を求める。そして、600℃までに放出された全酸素量が、各温度における酸素量から作成したTPR曲線図から求められる。

本発明の複合酸化物の示す還元率が、優れた酸素吸収・放出能を有することを証明するために、本発明の複合酸化物を600℃の還元性雰囲気中に保持した際の複合酸化物中の Ce^{4+} が Ce^{3+} に還元される還元率と酸素放出能との関係をFig.1に示す。

本発明の複合酸化物が有する前記特徴的な高い固溶度、並びに低温度における優れた還元率を示すという性質を、従来のセリウムを含む複合酸化物が有していないのは、従来のセリウムを含む複合酸化物が、原料溶液中に、特定量の4価のセリウムイオンを含有しておらず、且つ特定の組成への調整及び特定の焼成工程等を行わないで製造されていることに起因すると考えられる。例えば、ジルコニウム及びハフニウム含有酸性水溶液からジルコニウム及びハフニウムをアルカリ中和によって沈澱させる場合、pH2近傍から沈澱が生成し、pH4までで沈澱が完結する。一方、3価のセリウム水溶液にアルカリ化合物を添加して沈澱生成させる場合、pH4～6になってようやく沈澱が生成し、pH6以上でなければ沈澱は完結しない。従って、セリウムと、ジルコニウム、ハフニウム混合塩との水溶液をアルカリ化合物で共沈澱生成させて複合塩沈澱物を得る場合、まずジルコニウム及びハフニ

ウムが沈澱し、次いでセリウムが沈澱するため均一組成の複合塩沈澱物が得られ難く、セリウムとジルコニウム及びハフニウムとが混合水酸化物のような形態となることが一つの原因と考えられる。

本発明の複合酸化物は、例えば後述する本発明の製造法により容易に得られるが、セリウム、ジルコニウム及びハフニウムの配合割合及び焼成条件を適宜選択することによって、後述する還元焼成を行わず、酸化焼成のみでも得ることができる場合がある。

本発明の第1及び第2の製造法では、まず特定のセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む原料溶液から複合塩沈澱物を得る工程(a)を行う。前記原料溶液中のセリウムイオンの85～100重量%、好ましくは90～100重量%は4価のセリウムイオンである必要がある。このような特定割合の4価のセリウムイオンを含む原料溶液を用いて複合塩沈澱物を調製し、後述する特定の焼成工程を行うことにより、所望の固溶度の高い複合酸化物が得られる。その理由は、4価のセリウムイオンは、pH2以下の強酸中でなければ溶液とならず、またアルカリ中和による沈澱生成はpH2近傍であるために、原料溶液中に共存するジルコニウムイオン及びハフニウムイオンと非常によく似た溶解・沈澱挙動をとる。従って、セリウム、ジルコニウム及びハフニウム混合溶液からアルカリ中和による共沈澱法によって沈澱を生成させれば、セリウム、ジルコニウム及びハフニウムが均一に一体化した複合水酸化物が沈澱し易い。セリウム、ジルコニウム及びハフニウムの沈澱における均一度を高くし、且つ特定組成に調整し、特定の焼成を行うことにより、複合酸化物中の結晶相における固溶度を完全な固溶体に近似した構造にできるものと考えられる。

前記セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む原料溶液を調製するには、4価のセリウムイオンを85～100重量%含むセリウム塩溶液と、ジルコニウム硝酸塩水溶液（若しくは硝酸ジルコニウム水溶液）と、ハフニウム含有ジルコニウム硝酸塩水溶液とを混合する方法等により得られる。

前記4価のセリウムイオンを85～100重量%含むセリウム塩溶液の調製方法としては、

（1）市販の硝酸第一セリウム水溶液をアンモニア水で中和して水酸化第一セリウムを生成させ、次いで過酸化水素を加えて3価のセリウムイオンを4価に酸化させた後、沈澱物含有溶液を加熱、沸騰させ、残存する過酸化水素を分解除去し、水酸化第二セリウム沈澱を得、この沈澱を濃硝酸に溶解して4価のセリウム塩水溶液を得る方法、

（2）市販の硝酸第一セリウム水溶液をアンモニア水で中和して水酸化第一セリウムを生成させ、フィルタープレス等の濾過器で濾過し、得られた沈澱ケーキを平底バットに入れ、大気中100～150℃で5～20時間加熱乾燥することにより、3価のセリウムイオンを4価に酸化し、得られた水酸化第二セリウムケーキを濃硝酸に溶解して4価のセリウム塩水溶液を得る方法、

（3）市販の硝酸第一セリウム水溶液を電解酸化用電解槽に入れ、直流電流を流し、3価のセリウムイオンを4価に陽極酸化することによって、硝酸第二セリウム水溶液を得る方法等が挙げられる。

この際、セリウム塩水溶液中に含まれる4価のセリウムイオンの含有率は、例えば、過マンガン酸カリを用いる酸化還元滴定法によって測定できる。

前記原料溶液の調製にあたっては、得られる複合酸化物の高温安定

性等を高める目的で、必要に応じてチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン、又はこれらの混合イオン等の他の金属イオンを含む溶液を混合してもよい。

前記原料溶液中のセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンの濃度は、各イオンを酸化物（4価）換算して、好ましくは30～200 g／リットル、特に好ましくは50～100 g／リットルの範囲である。セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオン、更に必要に応じて添加混合する他の金属イオンの配合割合は、目的とする複合酸化物中の金属組成が前述の本発明の複合酸化物の組成となるように適宜選択すれば良い。具体的には、各イオンを酸化物としての重量比で換算して、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{HfO}_2 : \text{他の金属の酸化物} = 17 \sim 76.9 : 23 \sim 63 : 0.01 \sim 20 : 0 \sim 10$ の範囲となるように配合するのが好ましい。

前記原料溶液から複合塩沈澱物を調製するには、前記原料溶液にアルカリ化合物を添加して、金属イオンを共沈澱させる方法等により行なえる。前記アルカリ化合物としては、必須金属イオンであるセリウムイオン（85～100重量%が4価）、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンが共にpH2の近傍で沈澱を開始するので、アンモニア水溶液及び／又はアンモニアガスが好ましい。アンモニア水溶液を用いる場合の濃度は、好ましくは0.1～5 N、特に好ましくは0.2～3 Nの範囲である。また添加量は、原料溶液と、アンモニア水溶液との混合割合が重量比で、1：1～1：10となるようなアンモニ

ア水溶液の量が好ましい。アンモニア水溶液を用いた場合、得られる複合塩沈澱物は例えば複合水酸化物等である。一方アンモニアガスを使用する場合、得られる複合塩沈澱物は、例えば含水複合酸化物、複合水酸化物である。

前記得られた複合塩沈澱物は、通常のフィルタプレス等の濾過装置で濾過してもよく、デカンテーションで含水率を低下させる等の処理を行なってもよい。必要に応じて水熱処理、乾燥等も行なえる。また、後述する本発明の第2の製造方法においては、還元剤としての炭素源等を含有させてから次の焼成工程に供することもできる。前記水熱処理は、通常のオートクレーブ等により実施でき、温度は100～135℃、処理時間は1～5時間の範囲が好ましい。乾燥は、好ましくは250℃未満の温度で行なえるが、次工程の焼成の際に、例えば噴霧焼成炉を用いて乾燥と焼成を同一炉内で行なっても良い。

本発明の第1の製造法においては、工程(a)で得られた複合塩沈澱物を酸化性雰囲気下において酸化焼成する工程(b-1)を行って酸化焼成した焼成物を得る。酸化性雰囲気下とは、例えば、大気中、酸素ガス分圧中、酸素ガス雰囲気中等の何れであっても良い。酸化焼成は、好ましくは250℃以上、特に好ましくは300～1000℃、更に好ましくは600～1000℃において、1～10時間の条件で行える。

本発明の第1の製造法においては、工程(b-1)で得られた酸化焼成した焼成物を、還元焼成した後、酸化焼成する焼成をこの順で少なくとも1回行う工程(b-2)を行うことによって前記複合酸化物が得られる。この工程(b-2)の実施により、得られる複合酸化物の固溶度を70%以上とし、且つ前述の低温時における優れた還元性を示す複合酸

化物とすることができる。工程(b-2)の一連の焼成は通常1～3回の範囲で行なうのが好ましい。

工程(b-2)の還元焼成は、例えば、真空加熱炉等に、工程(b-1)により得られた焼成物を装填し、真空引きの後、水素ガス及び一酸化炭素等の還元気体を導入・充填し、還元性雰囲気中で、好ましくは400～1000℃、特に好ましくは500～1000℃で、0.1～10時間焼成する方法等により行なえる。還元焼成は、還元気体を流入させながらも実施でき、使用する還元気体が不活性ガスで希釈されていてもよい。不活性ガスで希釈される場合の還元気体濃度は1%以上が好ましい。この還元焼成は、複合酸化物の使用状態、例えば、排ガス浄化触媒中に助触媒として組み込まれるような状態でも、前記焼成条件において、還元性気体で還元焼成できる。

工程(b-2)の還元焼成は、前記工程(b-1)により得られた焼成物に、炭素源等の還元剤を混合しても行なえる。炭素源を含有させた場合の還元焼成条件は、好ましくは800～1300℃で1～10時間の範囲である。炭素源としては、活性炭、黒鉛粉、木炭粉、煤粉又はこれらの混合物等が好ましく、特に100メッシュ以下の微粉形態が好ましい。また、炭素源として無機物質を含有しない有機質油、パラフィン、有機酸、タール、ピッチ、油脂又はこれらの混合物等の固形物、若しくはケロシン等の溶媒で溶解した溶液状有機質等を用いることもできる。有機質には水素源も存在し、4価のセリウムをより確実に還元できるので特に好ましい。炭素源の混合量は、工程(b-1)で得られた焼成物中のセリウム量に対して1～1.5倍当量の範囲が好ましい。この還元剤を含有させて行う還元焼成は、前記還元性雰囲気下及び不活性雰囲気下等の非酸化性雰囲気下で行なえることはもちろんのこと、

大氣中等の特定の酸化性雰囲気下においても行なえる場合がある。還元剤を含有させて大氣中等で行う場合には、前記還元剤が消失するまで等は還元焼成が行なわれ、続けて焼成することにより酸化焼成が行われることになるので、工程(b-2)における還元焼成と、後述する酸化焼成とを同一雰囲気下において、好ましくは連続的に実施することができる。前記還元剤を含有させた場合の不活性雰囲気下における還元焼成又は還元剤を含有させて大氣中等で行う還元焼成の条件は、600～1000℃、特に800～1000℃の温度範囲で1～10時間の条件が好ましい。

工程(b-2)において還元焼成を行なうにあたっては、前記工程(b-1)により得られた焼成物に付着した不純物を除去しておくのが好ましい。不純物の除去は、例えば工程(b-1)で得た焼成物を真空加熱炉に装填し、真空引きの後、酸素ガス等を導入し、好ましくは200～1000℃において0.5～5時間保持する方法等により行なえる。

工程(b-2)において、前記還元焼成の後の酸化焼成は、好ましくは還元焼成後、再度真空引きを行なって、残存する還元気体を除去し、次いで工程(b-1)と同様な酸化性雰囲気下として、好ましくは600～850℃で0.5～10時間の条件で行なえる。また、前述の還元剤を存在させて還元焼成と酸化焼成とを同一雰囲気下で行うこともできる。

本発明の第2の製造法では、前記工程(a)により得られた複合塩沈澱物を還元焼成した後、酸化焼成する焼成をこの順で少なくとも1回行う工程(b)を実施する。この第2の製造法によっても前記特定固溶度を有し、且つ低温時においても優れた還元性を示す複合酸化物を得ることができる。この工程(b)の一連の焼成は、通常1～3回の範囲

で行なうのが好ましい。

工程(b)における還元焼成は、工程(a)により得られた複合塩沈澱物を、①還元性雰囲気下において焼成する方法、②前記複合塩沈澱物に炭素源等の還元剤を含有させ、非酸化性雰囲気下において非酸化焼成する方法又は③前記複合塩沈澱物に炭素源等の還元剤を含有させ、大気中等の特定の酸化性雰囲気下において焼成する方法等により行なえる。

工程(b)において、還元焼成を前記①の方法で行うには、本発明の第1の製造法における工程(b-2)における還元性雰囲気下と同様な雰囲気下において、工程(a)により得られた複合塩沈澱物を600～1000℃、特に800～1000℃の範囲で、0.1～10時間焼成する方法等により行なえる。

工程(b)において、還元焼成を前記②又は③の方法で行なうにあたり、工程(a)により得られた複合塩沈澱物に還元剤を含有させるには、前記原料溶液に還元剤を含有させる方法、前記複合塩沈澱物の調製時に還元剤を添加する方法、前記複合塩沈澱物を調製した後に得られた複合塩沈澱物に還元剤を混合する方法等により行なえる。特に得られた複合塩沈澱物に還元剤を混合する方法の場合には、複合塩沈澱物を泥状物として還元剤を混合し、次いで乾燥等を行なうのが好ましい。

還元剤としては、前述した炭素源の具体例等が好ましく挙げられる。この際、炭素源の含有割合は、原料溶液中若しくは複合塩沈澱物中のセリウム(CeO_2 換算重量)100gに対して、炭素源を炭素換算で1～50g、特に2～30gが好ましい。また、炭素源の混合はホモジナイザー等で均一に混合するのが望ましい。

前記②の方法において、非酸化性雰囲気下における非酸化焼成とは、

例えば、窒素ガス中、不活性ガス中等の還元剤含有複合塩沈澱物が酸化しない雰囲気下において酸化しないように焼成することを言う。非酸化焼成の条件は、600～1000℃、特に800～1000℃の温度範囲で1～10時間が好ましい。

前記③の方法においては、含有される還元剤が消失するまで等は還元焼成が行なわれ、その後酸化焼成が行なわれることになるので、工程(b)における還元焼成の後の酸化焼成を同一雰囲気下において、好ましくは連続して実施することができる。③の方法における焼成条件は、好ましくは600～1000℃、特に好ましくは800～1000℃の温度範囲で1～10時間の条件が望ましい。

工程(b)において、還元焼成を、還元性雰囲気下で行なう①の方法又は非酸化焼成で行なう②の方法で行なった後の酸化焼成は、真空引きを行なって残存する気体を除去し、前述の工程(b-1)と同様な酸化性雰囲気下にするか、若しくは不活性ガス雰囲気下における非酸化焼成により還元焼成が行なわれた場合には、真空引きすることなく、酸化性気体を導入した後又は導入しながら焼成することにより行なえる。この酸化焼成は、好ましくは600～1000℃、特に好ましくは800～1000℃の温度範囲で1～10時間焼成することにより行なえる。

本発明の複合酸化物は、セリウム、ジルコニウム及びハフニウムを必須金属とした特定組成を有し、固溶度が70%以上であり、且つ600℃の温度の還元性雰囲気下に保持した際に優れた還元性を示すので、従来のセリウム、ジルコニウム複合酸化物等に比して更に優れた酸素吸収・放出能を有し、助触媒及び機能性セラミックス等において極めて有用である。また本発明の製造法では、セリウム原料として4

価のセリウムイオンを特定量含み、且つ特定の焼成工程を行なうので、前記本発明の複合酸化物を容易に得ることができる。

実施例

以下実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

高純度硝酸第一セリウム（三徳金属工業株式会社製：純度 99.9 %）を水に溶解して調製した酸化セリウム（ CeO_2 ）換算濃度 100 g / リットルの硝酸第一セリウム水溶液 290 ml をビーカーに取り、攪拌しながら濃アンモニア水 48 ml と、過酸化水素水（濃度 35 %）12 ml を水 336 ml で希釈した混合液とを連続的に投入して、セリウムを水酸化物として沈澱させると同時に酸化して水酸化第二セリウムを調製した。次いで沈澱含有溶液を加熱して、75℃以上まで昇温又は沸騰させ、さらに2時間攪拌を続け、残存する過酸化水素を分解除去した。沈澱完結後、デカンテーションで上澄みを除去し、濃硝酸（濃度 66 %）52 ml を投入して、沈澱を溶解し酸化セリウム（ CeO_2 ）換算濃度 93 g / リットルの硝酸第二セリウム溶液 312 ml を得た。この溶液を過マンガン酸カリを用いた酸化還元滴定法で測定したところ、この溶液中に含有される全セリウム量に対する4価のセリウムイオンの含有率は99重量%であった。

この溶液に硝酸ジルコニウム溶液（第一希元素株式会社：純度 99.9 %）を水に希釈して調製した酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）換算濃度 25 g / リットルの硝酸ジルコニウム水溶液 841 ml と、硝酸ハフニウム（和光純薬工業株式会社：純度 97 %）を水に溶解して調製した酸化ハフニウム（ HfO_2 ）換算濃度 10 g / リットルの硝酸ハ

フニウム水溶液 45 ml とを混合して、酸化物換算濃度 42.1 g / リットルの混合硝酸塩水溶液を調製した。次いでこの溶液を攪拌槽に入れ、別に調製した 1.1 N のアンモニア水を 100 ml / 分の速度で添加して、セリウム、ジルコニウム、及びハフニウム含有複合塩沈澱物を生成させた。沈澱生成が完全に終了した後に上澄を除去し、複合塩沈澱物を純水で 2 回洗浄した後、ヌッチェ式濾過機で濾過した。この複合塩沈澱物を焼成炉に入れ、大気雰囲気下で 700℃、5 時間酸化焼成し、セリウム、ジルコニウム、及びハフニウム複合酸化物 50.1 g を得た。得られた複合酸化物中の金属組成を表 1 に示す。

また、理学電機社製 X 線回折装置でこの複合酸化物の XRD パターンを測定した（管球：Cu、管電圧：40 KV、管電流：40 mA、サンプリング幅：0.010°、走査速度：4° / 分）。結果を Fig. 2 に示す。格子定数は（3，1，1）面において 5.291 Å であった。前述の複合酸化物固溶度測定法に準拠して得られた複合酸化物の固溶度を算出した。その結果を表 2 に示す。この複合酸化物を前述の酸素吸収・放出能測定法及び還元率測定法に準拠して、複合酸化物 1 g あたりの酸素放出能、複合酸化物中の Ce を CeO_2 とした 1 mol あたりの酸素放出能及び 600℃ における Ce^{4+} が Ce^{3+} に還元される還元率をそれぞれ測定した。結果を表 2 に示す。またこの際求めた TPR 曲線図を Fig. 4 に示す。

実施例 2 及び 3

原料硝酸第二セリウム水溶液中の 4 価のセリウムイオン含有率を表 2 に示す割合となるように実施例 1 と同様の方法で硝酸第二セリウム水溶液を得、実施例 1 において使用した混合硝酸塩水溶液中の金属組成を、表 1 に示す金属組成を含む複合酸化物が得られるようにした以

外は、実施例1と全く同様な方法で各々の複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例1と同様に測定、算出した。結果を表2に示す。

実施例4

高純度硝酸セリウム（三徳金属工業株式会社製：純度99.9%）を水に溶解して調製した酸化セリウム（ CeO_2 ）換算濃度100g／リットルの硝酸第一セリウム水溶液290mlをビーカーに取り、攪拌しながら2Nアンモニア水337mlを添加して、水酸化第一セリウムを沈澱させた。沈澱生成終了後、30分間攪拌を続け、その後静置し、デカンテーション洗浄を2回繰り返す、ヌッチェ式濾過機で濾過した。得られた沈澱ケーキをセラミック容器に入れ、乾燥炉で大気中120℃で5時間加熱乾燥して、3価セリウムを4価に酸化し、水酸化第二セリウムを得た。次いでこの水酸化物を水で1：1に希釈した硝酸150mlで溶解し、酸化セリウム（ CeO_2 ）換算濃度170g／リットルの硝酸第二セリウム水溶液170mlを得た。この水溶液を実施例1と同様に分析したところ、この溶液中に含有される全セリウム量に対する4価のセリウムイオンの含有率は98重量%であった。

この溶液に、実施例1で調製した硝酸ジルコニウム水溶液878mlと、硝酸ハフニウム水溶液45mlとを混合して、酸化物換算濃度45.7g／リットルの混合硝酸塩水溶液を調製した。以下、実施例1と同様な方法で、セリウム、ジルコニウム、及びハフニウム複合酸化物49.8gを得た。得られた複合酸化物中の金属組成を表1に、固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例1と同様に測定、算出した結果を表2に示す。

実施例 5 ～ 7

原料硝酸第二セリウム水溶液中の 4 価のセリウムイオン含有率を表 2 に示す割合となるように実施例 1 と同様の方法で硝酸第二セリウム水溶液を得、実施例 1 において使用した混合硝酸塩水溶液中の金属組成を、表 1 に示す金属組成を含む複合酸化物が得られるようにした以外は、実施例 1 と全く同様な方法で各々の複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例 1 と同様に測定、算出した。結果を表 2 に示す。

実施例 8

実施例 1 で調製した複合塩沈澱物を真空加熱炉に装填し、真空引きの後、純酸素ガスを導入して 900℃ に加熱し、1 時間保持し、付着している不純物を除去した。その後 100℃ まで降温し、真空引きして酸素ガスを脱ガスしてから、アルゴンガス希釈 10% 水素ガスを導入し、1000℃ で 5 時間還元焼成した。次いで 600℃ に降温し、真空引きの後、酸素ガスを導入して 600℃ で 5 時間酸化焼成し、複合酸化物を得た。得られた複合酸化物の中の金属組成を表 1 に示す。また得られた複合酸化物の固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例 1 と同様に測定、算出した。結果を表 2 に示す。

実施例 9

実施例 1 と同様に調製した酸化セリウム (CeO_2) 換算濃度 200 g / リットルの硝酸第二セリウム水溶液 146 ml に、硝酸ジルコニウム溶液 (第一希元素株式会社製：純度 99.9%) を純水に希釈して調製した酸化ジルコニウム (ZrO_2) 換算濃度 25 g / リットルの硝酸ジルコニウム水溶液 55 ml と、硝酸ハフニウム (和光純薬工業株式会社製：純度 99.5%) を純水に溶解して調製した酸化ハ

フニウム (HfO_2) 換算濃度 10 g/l の硝酸ハフニウム水溶液 24 ml とを混合し、さらにその容積が 1 リットル となるように純水を加えて、複合酸化物濃度 50 g/l の混合硝酸塩水溶液を調製した。さらに 1.5 g の活性炭素粉末 (和光純薬工業株式会社製: 特級) を添加、混合した。次いで得られた溶液 1 リットル に別に調製した 1.2 N アンモニア水溶液 1 リットル を直ちに添加、混合し、炭素源含有複合塩沈澱物を生成させた。デカンテーションで洗浄後、ヌッチェ式濾過機で濾過した。次に回収した複合塩沈澱物を純水 1 リットル で 10 分間洗浄し、濾過した。この操作を 2 回繰り返した後に、複合塩沈澱物をるつぼに入れ、密閉式焼成炉で窒素ガスを流通させながら 700°C で 2 時間還元焼成 (非酸化焼成) し、次いで空気を流通させながら 700°C で 10 時間酸化焼成して、セリウム、ジルコニウム、及びハフニウム含有複合酸化物 50 g を得た。得られた複合酸化物の金属組成を表 1 に示す。また、得られた複合酸化物の固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例 1 と同様に測定、算出した。結果を表 1 に示す。

実施例 10

原料硝酸第二セリウム水溶液中の 4 価のセリウムイオン含有率が 98 重量%の硝酸第二セリウム水溶液を用いて、実施例 9 と同様に調製したセリウム、ジルコニウム、ハフニウムの混合硝酸塩水溶液を調製した。この混合硝酸塩水溶液に、 1.2 N のアンモニア水 930 ml を添加して複合塩沈澱物を作成し、デカンテーションで洗浄した後沈澱スラリーを 80°C に加熱し、パラフィン 3 g を添加して、ホモジナイザーで均質化してパラフィン混合複合塩沈澱物を得た。得られた複合塩沈澱物をセラミック製平皿に移し、密閉式乾燥器に入れ、窒素ガ

ス気流中 150℃で2時間乾燥後、大気焼成炉に移して800℃で5時間焼成して複合酸化物を調製した。この焼成は還元焼成及び酸化焼成を同一炉中で行なったことになる。得られた複合酸化物の金属組成を表1に示す。また、得られた複合酸化物の固溶度、還元率、酸素放出能を実施例1と同様に測定した。結果を表2に示す。

比較例 1

高純度硝酸第一セリウム溶液（三徳金属工業株式会社製：純度99.9%）を水に溶解して調製した酸化セリウム（ CeO_2 ）換算濃度100g/リットルの硝酸セリウム水溶液290mlを得た。この水溶液を実施例1と同様に分析したところ、この溶液中に含有される全セリウム量に対する4価のセリウムイオンの含有率は0重量%であった。

この溶液に、硝酸ジルコニウム溶液（第一元素株式会社製：純度99.9%）を純水に希釈して調製した酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）換算濃度25g/リットルの硝酸ジルコニウム水溶液840mlと、硝酸ハフニウム（和光純薬工業株式会社製：純度99.5%）を純水に溶解して調製した酸化ハフニウム（ HfO_2 ）換算濃度10g/リットルの硝酸ハフニウム水溶液45mlとを混合して、複合酸化物濃度42.1g/リットルの混合硝酸塩水溶液を調製した。以下、実施例1と全く同様な方法で、セリウム、ジルコニウム、ハフニウム複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の金属組成を表1に示す。また、得られた複合酸化物の固溶度、還元率、酸素放出能、X線回折、及びTPR曲線を実施例1と同様に測定、算出した。固溶度、還元率、及び酸素放出能の結果を表2に、X線回折図をFig. 3に、TPR曲線をFig. 4にそれぞれ示す。

比較例 2

比較例 1 において使用した混合硝酸塩水溶液の組成を、表 1 に示す金属組成の複合酸化物が得られるようにした以外は、比較例 1 と全く同様な方法で複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例 1 と同様に測定、算出した。結果を表 2 に示す。

比較例 3

比較例 1 で調製した混合硝酸塩水溶液に、表 1 に示す金属組成の複合酸化物となる様に添加元素を加えた以外は比較例 1 と全く同様に処理して、複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例 1 と同様に測定、算出した。結果を表 2 に示す。

比較例 4

比較例 1 で調製した複合酸化物を、実施例 8 と同様に還元焼成及び酸化焼成して複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の金属組成を表 1 に示す。また、得られた複合酸化物の固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例 1 と同様に測定、算出した。結果を表 2 に示す。

比較例 5

原料硝酸第二セリウム水溶液中の 4 価のセリウムイオン含有率を表 2 に示す割合となるように実施例 1 と同様の方法で調製した硝酸第二セリウム水溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同様な方法で各々の複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の固溶度、還元率、及び酸素放出能を実施例 1 と同様に測定、算出した。結果を表 2 に示す。

(以下余白)

表 1

	複合酸化物中のCe, Zr, Hf 合計量に対する各金属の 含有割合 (原子%)			複合酸化物に含有 される金属中の Ce, Zr, Hf含有割合 (重量%)	複合酸化物中の金属含有量 に対するCe, Zr, Hf以外の 金属含有割合 (重量%)		
	Ce	Zr	Hf		La	Ca	Nd
実施例1	48.94	50.43	0.63	100	—	—	—
実施例2	31.16	68.17	0.67	100	—	—	—
実施例3	57.40	42.25	0.35	100	—	—	—
実施例4	47.06	52.31	0.63	100	—	—	—
実施例5	48.77	50.60	0.63	99.04	0.96	—	—
実施例6	48.08	51.29	0.63	98.10	—	1.90	—
実施例7	49.08	50.32	0.60	97.90	—	—	2.10
実施例8	48.90	50.47	0.63	100	—	—	—
実施例9	49.84	49.81	0.35	100	—	—	—
実施例10	49.73	49.92	0.35	100	—	—	—
比較例1	48.94	50.43	0.63	100	—	—	—
比較例2	31.16	68.17	0.67	100	—	—	—
比較例3	48.77	50.60	0.63	99.04	0.96	—	—
比較例4	48.94	50.43	0.63	100	—	—	—
比較例5	48.94	50.43	0.63	100	—	—	—

表 2

	原料中Ce ⁴⁺ 含有率 (%)	固溶度 (%)	還元率 (%)	酸素放出能	
				0.2mmol/mol (CeO ₂)	0.2μmol/g
実施例1	99	76	98	244	810
実施例2	98	83	99	270	605
実施例3	99	75	90	224	850
実施例4	98	71	91	228	730
実施例5	92	76	92	228	745
実施例6	91	76	95	237	760
実施例7	88	76	91	228	740
実施例8	99	76	98	245	810
実施例9	99	76	97	242	815
実施例10	98	71	99	242	815
比較例1	0	12	27	68	225
比較例2	0	15	42	114	256
比較例3	0	18	28	72	235
比較例4	0	58	62	157	521
比較例5	80	52	59	148	489

請 求 の 範 囲

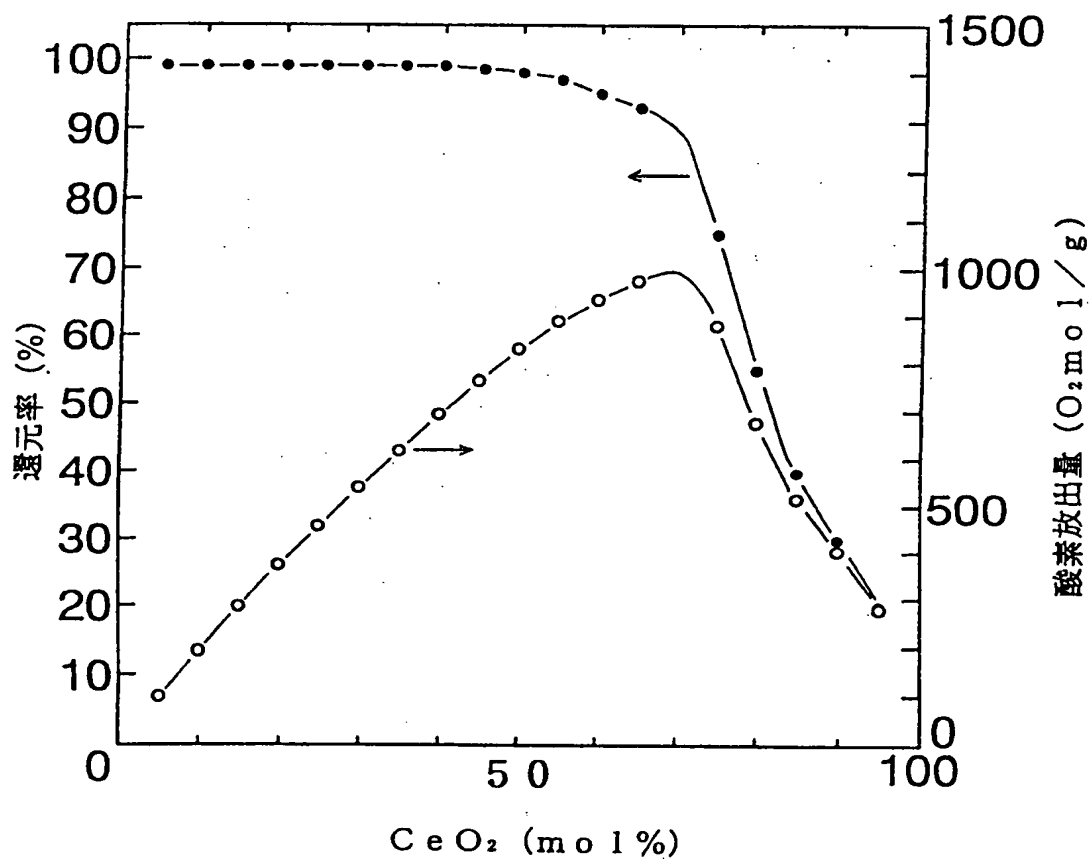
- 1) 金属全量に対して、セリウム、ジルコニウム及びハフニウムを合計90～100重量%含み、且つセリウム、ジルコニウム及びハフニウムの合計量に対して、セリウム14.0～70.5原子%、ジルコニウム29.49～72.5原子%及びハフニウム0.01～13.5原子%である複合酸化物であって、固溶度が70%以上で、且つ還元性雰囲気下において600℃の温度に前記複合酸化物を保持した際に、前記複合酸化物中に含有されている4価のセリウムの90%以上が3価のセリウムに還元される還元性を示す酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。
- 2) チタン、タングステン、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、珪素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、セリウム以外の希土類金属及びこれらの混合物からなる群より選択される金属を更に含む請求の範囲1に記載の複合酸化物。
- 3) セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含み、且つ含有されるセリウムイオンの85～100重量%が4価のセリウムイオンである原料溶液から複合塩沈澱物を得る工程(a)、得られた複合塩沈澱物を酸化性雰囲気下において酸化焼成する工程(b-1)、及び前記酸化焼成した焼成物を、還元焼成した後、酸化焼成する焼成をこの順で少なくとも1回行う工程(b-2)を含む請求の範囲1に記載の複合酸化物の製造法。
- 4) セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含み、且つ含有されるセリウムイオンの85～100重量%が4価のセリウムイオンである原料溶液から複合塩沈澱物を得る工程(a)、得られた複合塩沈澱物を還元焼成した後、酸化焼成する焼成をこの

順で少なくとも1回行う工程(b)を含む請求の範囲1に記載の複合塩酸化物の製造法。

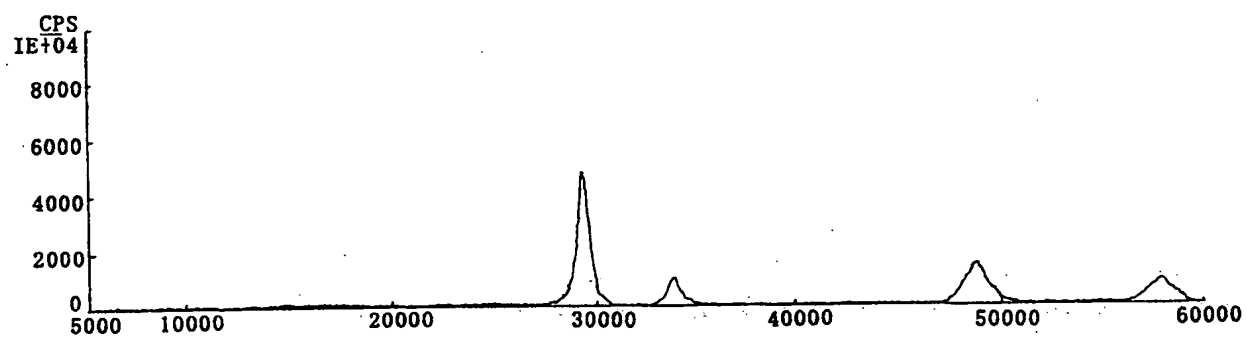
- 5) 前記原料溶液が、チタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン、及びこれらの混合イオンからなる群より選択される金属イオンを更に含む請求の範囲3又は4に記載の製造法。
- 6) 原料溶液から複合塩沈澱物を得るために、原料溶液をアルカリ中和させる請求の範囲3又は4に記載の製造法。
- 7) 前記工程(b-2)において還元焼成するにあたり、工程(b-1)で調製した焼成物に還元剤を含有させる請求の範囲3に記載の製造法。
- 8) 前記工程(b-2)における還元焼成及び酸化焼成の一連の焼成を大気雰囲気下で行なう請求の範囲7に記載の製造法。
- 9) 前記複合塩沈澱物が還元剤を含む請求の範囲4に記載の製造法。
- 10) 前記工程(b)における還元焼成及び酸化焼成の一連の焼成を大気雰囲気下で行なう請求の範囲9に記載の製造法。
- 11) 前記還元剤を、活性炭、黒鉛粉、木炭粉、煤粉、油、パラフィン、タール、ピッチ及びこれらの混合物からなる群より選択する請求の範囲7～10のいずれか1項に記載の製造法。

F i g . 1

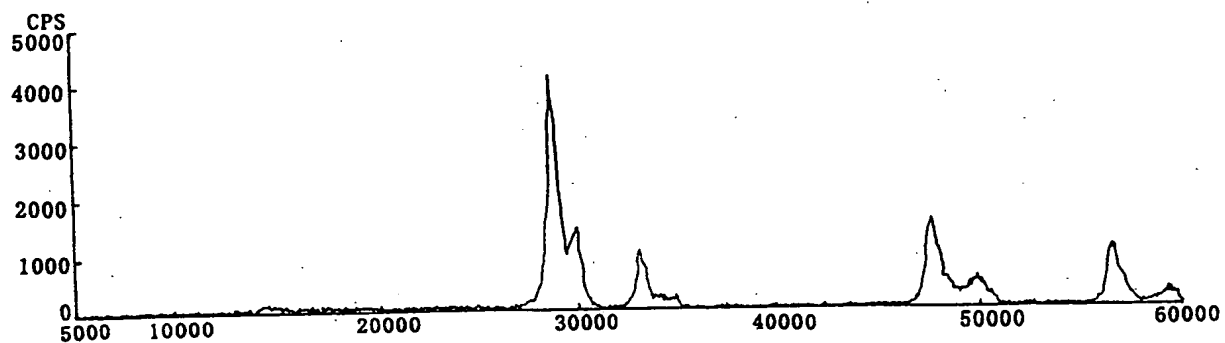
複合酸化物の還元率と酸素放出量



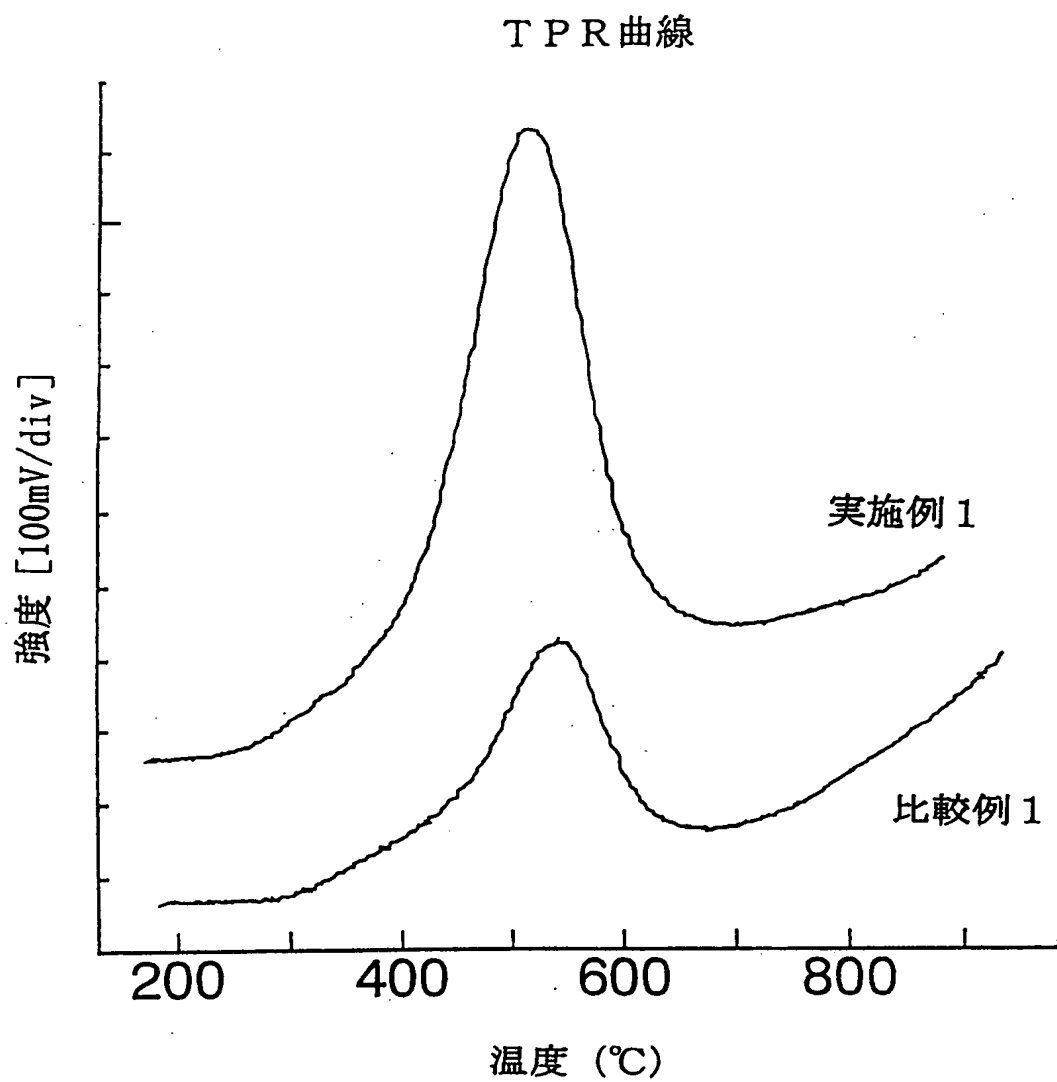
F i g . 2



F i g . 3



F i g . 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C01G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C01G25/00, C04B35/48, B01J20/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 8-103650, A (Santoku Kinzoku Kogyo K.K.), April 23, 1996 (23. 04. 96), Column 5, lines 1 to 27 & US, 5582785, A & EP, 708066, A1	3 - 6
Y	JP, 7-16452, A (Santoku Kinzoku Kogyo K.K.), January 20, 1995 (20. 01. 95), Claims 1, 2 & US, 5478543, A & US, 5580536, A & US, 5582785, A & EP, 629438, A2	1, 2
A	JP, 6-92638, A (Osaka Cement Co., Ltd.), April 5, 1994 (05. 04. 94), Column 2, lines 39 to 48 (Family: none)	1, 2
PY	JP, 8-109020, A (Santoku Kinzoku Kogyo K.K.), April 30, 1996 (30. 04. 96), Column 4, lines 47 to 50 & US, 5571492, A	7 - 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 13, 1997 (13. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

May 27, 1997 (27. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C01G25/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C01G25/00, C04B35/48, B01J20/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国実用新案登録公報 1996-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS on-line

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 8-103650, A, (三徳金属工業株式会社), 23. 4月. 1996 (23. 04. 96), 第5欄, 第1-27行&US, 5582785, A&EP, 708066, A1	3-6
Y	JP, 7-16452, A, (三徳金属工業株式会社), 20. 1月. 1995 (20. 01. 95), 請求項1, 請求項2&US, 5478543, A&US, 5 580536, A&US, 5582785, A&EP, 629438, A2	1, 2
A	JP, 6-92638, A (大阪セメント株式会社), 5. 4月. 1994, (05 . 04. 94), 第2欄, 第39-48行 (ファミリーなし)	1, 2
PY	JP, 8-109020, A, (三徳金属工業株式会社), 30. 4月. 1996 (30. 04. 96), 第4欄, 第47-50行&US, 5571492, A	7-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 97

国際調査報告の発送日

27.05.1997

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

印

4G

9629

電話番号 03-3581-1101 内線 3417

第三の共同発明者氏名	300	FULL NAME OF THIRD JOINT INVENTOR IF ANY	<u>Kazuhito FUJIWARA</u>
発明者の署名	日付	SIGNATURE	DATE 11/26/97
		<u>Kazuhito Fujiwara</u>	
住所		RESIDENCE	13-16 Minori, Kakogawacho, Kakogawa-shi, Hyogo-ken, Japan.
国籍		CITIZENSHIP	Japanese <u>SPX</u>
郵便住所		POST OFFICE ADDRESS	As above.
第四の共同発明者氏名	400	FULL NAME OF FOURTH JOINT INVENTOR IF ANY	<u>Hirofumi TAKEMORI</u>
発明者の署名	日付	SIGNATURE	DATE 11/26/97
		<u>Hirofumi TAKEMORI</u>	
住所		RESIDENCE	4-11-21, Fujimigaoka, Nishi-ku, Kobe-shi, Hyogo-ken, Japan.
国籍		CITIZENSHIP	Japanese <u>SPX</u>
郵便住所		POST OFFICE ADDRESS	As above.
第五の共同発明者氏名		FULL NAME OF FIFTH JOINT INVENTOR IF ANY	
発明者の署名	日付	SIGNATURE	
住所		RESIDENCE	
国籍		CITIZENSHIP	
郵便住所		POST OFFICE ADDRESS	
第六の共同発明者氏名		FULL NAME OF SIXTH JOINT INVENTOR IF ANY	
発明者の署名	日付	SIGNATURE	
住所		RESIDENCE	
国籍		CITIZENSHIP	
郵便住所		POST OFFICE ADDRESS	
(第七またはそれ以降の共同発明者に対しても同様な情報および署名を提供すること。)			